Elektrochemische Oxydation von p-Toluidin, Monomethyl-p-Toluidin, Dimethyl-p-Toluidin und Trimethyl-p-tolyl-ammoniumhydroxyd.

Verkürzte Fassung

der

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung

der philosophischen Fakultät

der

Universität Basel

von

HANS BUSER

aus Basel

MULHOUSE
Imprimerie Centrale, S. à r. l.
1926

Elektrochemische Oxydation von p-Toluidin, Monomethyl-p-Toluidin, Dimethyl-p-Toluidin und Trimethyl-p-tolyl-ammoniumhydroxyd.

Verkürzte Fassung

der

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung

der philosophischen Fakultät

der

Universität Basel

von

HANS BUSER

aus Basel

MULHOUSE
Imprimerie Centrale, S. à r. l.
1926

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren :

Dr. F. FICHTER und Dr. H. RUPE.

AUG. HAGENBACH
Dekan

Basel, den 24. Juni 1925.

Herrn HANS BUSER wurde von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel am 24. Juni erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 24. Juni 1925 genehmigten Inauguraldissertation drucken zu lassen.

Die vollinhaltliche Arbeit kann eingesehen oder entliehen werden :

1. In der chemischen Anstalt der Universität Basel ;
2) In der Universitätsbibliothek Basel ;
3. In der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

MEINEN LIEBEN ELTERN
GEWIDMET

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548816_0063

EINLEITUNG.

Gleichzeitig mit den Arbeiten von *Fr. Fichter und Paul Müller*[1]) über die elektrochemische Oxydation von as.m-Xylidin, Monomethyl- und Dimethyl-as.m-Xylidin, haben wir die Einwirkung des anodischen Sauerstoffs auf p-Toluidin, Monomethyl-p-toluidin, Dimethyl-p-toluidin und Trimethyl-p-tolyl-ammoniumhydroxyd studiert.

Die genannten Autoren haben aus allen drei Basen als Hauptprodukt der Oxydation 2, 4-Dimethylchinol erhalten.

Es war nun von Interesse festzustellen, ob die Oxydation der p-Toluidinreihe analog derjenigen der as.m-Xylidinreihe verläuft; wir müssten dann Toluchinol (Formel III) als Oxydationsprodukt erhalten. Die Bedingungen zur Bildung von Toluchinol werden namentlich durch p-Toluidin gut erfüllt, da hier der Angriff der Oxydation hauptsächlich an der ungeschützten Aminogruppe zu erwarten ist.

Elektrochemische Oxydation von p-Toluidin.

Rob. Christeller (Diss. Basel, 1900) hat auf Veranlassung von Prof. Hofer in München zum ersten Mal die Wirkung des elektrtolyischen Sauerstoffs auf p-Toluidin untersucht. Er arbeitete ausschliesslich in alkoholisch-alkalischer Lösung an Eisenelektroden und erhielt p-Azotoluol neben kleinen Mengen eines roten Farbstoffs, der sogenannten Barsilowsky'schen Base. Ueber die rein chemische Oxydation ist schon verschiedentlich gearbeitet worden[2]). In alkalischer wie auch in saurer Lösung wurden, wie bei den elektrochemischen Versuchen von Christeller, p-Azotoluol und die Barsilowsky'sche Base als Produkt der Oxydation erhalten ; als Nebenreaktion wurde auch die Bildung von Ditolylamin bemerkt[3]).

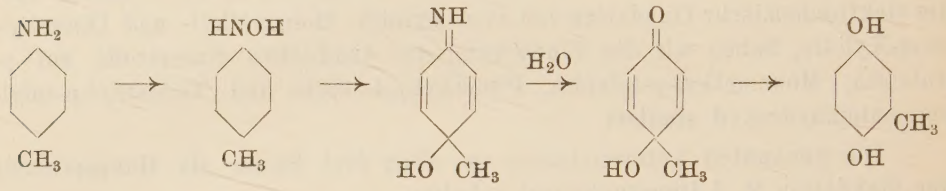
Oxydation ohne Diaphragma.

In einem Bleitopf, der als Anode diente und mit Wasser gekühlt war, wurde eine Lösung von 21,4 gr p-Toluidin (1/5 Mol) in 39,2 gr Schwefelsäure (2/5 Mol) und 400 cm^3 Wasser dem elektrolytischen Sauerstoff ausgesetzt. Die Stromstärke betrug 1 Amp , sodass sich auf die benetzte Oberfläche von 266 cm^2 eine Stromdichte von 0,0038 Amp /cm^2 ergab.

[1]) Helv. **8** ; 290 (1925).
[2]) Ann. **207**; 107 (1881); Ber. **17**; 2440 (1884); **26**; 2774 (1893).
[3]) Ber. **34**; 1277 (1901).

Unsere Vermutung, dass der oxydative Angriff an der Aminogruppe erfolgt, wurde durch die Beobachtung bestätigt, dass aus einer Probe des Elekrolyten durch Zugabe von überschüssigem Alkali, Ammoniak frei gemacht wurde.

Die Abspaltung von Ammoniak kann man sich durch folgenden Vorgang erklären:

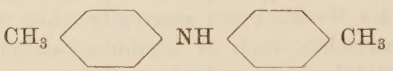


I	II	III	IV
p-Toluidin	Tolylhydroxylamin	Iminochinol	Toluchinol	Toluhydrochinon

Tolylhydroxylamin, das als erstes Zwischenprodukt angenommen werden muss, wurde von Bamberger[1]) zuerst dargestellt durch Reduktion von p-Nitrotoluol mit Ammoniumchlorid und Zink. Es ist ein sehr unbeständiger Körper und geht schon beim blossen Stehen mit kalter verdünnter Schwefelsäure in Methylchinol (Formel III) über.

Um das vermutete Chinol (Formel III) zu fassen, wurde das Elektrolysenprodukt mit Aether extrahiert. Es gelang so, aus 10-15 Extraktionen einige braune Kristalle zu erhalten.

Diese erwiesen sich jedoch nicht als Toluchinol, sondern konnten leicht als Di-p-tolylamin (Formel V) identifiziert werden.



V Di-p-tolylamin

Durch Destillation wurde der Körper gereinigt und schmolz dann bei 79°.

3,706 mg. Subst. gaben 11,598 mg CO_2 und 2,694 mg H_2O;
9,578 mg Subst. gaben 6,10 cm³ Stickstoff, t = 20°, b = 741 mm.

$C_{14}H_{15}N$	Ber.	C	85,23 %;	H	7,67 %;	N	7,10 %;
	Gef	C	85,37 %;	H	8,11 %;	N	7,21 %.

Ausserdem liess sich die Base leicht durch ihr Nitrosoderivat kennzeichnen, das in gelben Nadeln erhalten wurde und bei 102,5° schmolz.

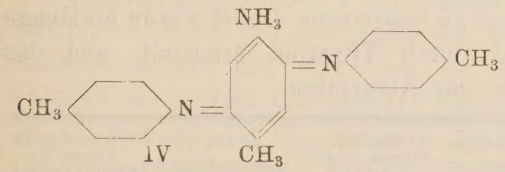
Die Ausbeute an Di-p-tolylamin betrug nur 1-2% und konnte durch Variieren der Versuchsbedingungen nicht gesteigert werden; auch gelang es nicht ein weiteres Produkt der elektrochemischen Oxydation zu isolieren.

---

[1]) Ann. **316**; 280 (1901); **390**; 163 (1912).

Oxydation mit Diaphragma.

Unter sonst gleichen Versuchsbedingungen, konnte beim Arbeiten mit Diaphragma durch Filtration des Elektrolyten eine kleine Menge einer roten Fällung gewonnen werden, die sich weder in Alkohol noch in Aether auflöste. Diese Eigenschaften liessen die eingangs schon erwähnte *Barsilowsky'sche* Base vermuten. Durch ihre charakteristische Reaktion, mit konz. Schwefelsäure in der Kälte eine blaue und beim Erwärmen eine weinrote Färbung zu geben, wurde der erhaltene Körper in der Tat als *Barsilowsky'sche* Base (Formel IV) identifiziert:



IV

Amido-toluchinon-di-p-tolylimid.

Um die Bildung von Toluchinol nachzuweisen wurde der Elektrolyt wieder fleissig ausgeäthert; doch es gelang nie, aus dem Extrakt, der eine kleine Menge eines braunschwarzen Oeles vorstellte, einen Körper zu isolieren Auch durch Destillation des frischen, sauren Elektrolyten mit Wasserdampf konnte kein Oxydationsprodukt erhalten werden; die Anwendung eines Diaphragmas hatte die Bildung voe Di-p-tolylamin verhindert.

Wie auf Seite 6 schon bemerkt wurde, ensteht bei der Elektrolyse Ammoniak; dies kann durch Verseifen des Iminochinols (Schema Seite 6) oder auch durch einfachen Abbau geschehen. Entspricht die erstgenannte Möglichkeit der wirklichen Bildungsweise, so gibt uns die Bestimmung des bei der Elektrolyse entstehenden Ammoniaks ein Mittel in die Hand, um die Menge des gebildeten Chinols zu errechnen. Deshalb wurde das bei verschiedener Stromdichte und Strommenge entstandene Ammoniak volumetrisch bestimmt, und der Verbrauch an p-Toluidin durch Titration der nicht angegriffenen Base mit Nitrit bei 0° ermittelt:

Angew. Toluidin	Farad/Mol	Verbr. Toluidin	Für Ammoniak verbr. Säure	Säureverbrauch bei maximaler Ammoniakbildg.	Hypothetische Chinolbildung
Stromdichte 0,04 Amp./cm².					
2,14 g	2,0	0,58	3.13 cm³	5,42 cm³	57,8 %
Stromdichte 0,01 Amp./cm²					
2,14	7,26	1,44	9,10	13,48	67,5 %
2,14	3,57	0,72	4,41	6,73	65,5 %
2,14	1,83	0,55	2,60	5,14	50,5 %
2,14	1,04	0,25	1,19	2,34	50,8 %
Stromdichte 0,0013 Amp./cm²					
2,14	2,1	0,66	3,33	6,17	54,4 %

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass die Ausbeute des hypothetisch gebildeten Chinols weder beim Verändern der Stromdichte noch der Strommenge ein deutliches Optimum zeigt; die günstigen Versuchsbedingungen können somit auf diesem Wege nicht ermittelt werden.

Betrachten wir die Zahlen des dritten Versuches näher, so sehen wir, dass 4 Farad pro Mol verbraucht werden um ein Drittel der angewandten Base zu oxydieren. Die Oxydation dieser 0,72 gr Base vollzieht sich demnach mit einem Aufwand von *12 Farad d. h. 6 Sauerstoff auf 1 p-Toluidin.* Wir vermuteten deshalb, dass ein grosser Teil des Stromes zum Abbau zu Kohlendioxyd verwendet wird, und stellten Versuche an, um die Menge des bei der Elektrolyse entstehenden Kohlendioxyds zu bestimmen Dabei wurde dieMenge des verbrauchten p-Toluidins wieder durch Titration ermittelt, und das Kohlendioxyd gelangte im Kaliapparat zur Absorption.

Angew. Toluidin	Stromdichte	Farad/Mol	Verbr. Toluidin	Kohlendioxyd.	Maximale Menge Kohlendioxyd.	Abbau zu Kohlendioxyd.	Verbrauch an Strom für Kohlendioxyd.
2,14 g	0,0083	3,7	0,95	0,1616	2,74 g	5,9 %	24,0 %
2,14 „	0,0016	4,99	1,05	0,328	3,02 „	10,8 %	36,8 %

Wie ersichtlich ist, bestätigen die Resultate unsere Vermutung und zeigen auch, dass der Abbau mit steigender Stromdichte kleiner wird.

Die folgenden Versuche wurden deshalb mit 4 Amp. angesetzt, sodass bei einer wirksamen Anodenfläche von 266 cm^2 sich eine Stromdichte von 0,015 Amp./cm^2 ergibt.

Bei der Aufarbeitung des Elektrolysenmateriales gelang es, einige braune Kristalle zu isolieren. Durch ihre Löslichkeit in Lauge und ihre Fähigkeit ammoniakalische Silbernitratlösung zu reduzieren, wurden sie als Hydrochinon erkannt.

Leider gelang es nicht den Körper rein zu erhalten, und zudem war die Ausbeute so gering, dass sie kaum zu einem Schmelzpunkt ausgereicht hätte. Da in den folgenden Versuchen der Körper nicht mehr kristallin, sondern nur noch in Lösung erhalten wurde, haben wir auf eine Identifizierung dieses Oxydationsproduktes verzichten müssen.

Wenn auch mit dem erhaltenen Material ein mutmassliches Bild über den Oxydationsverlauf von p-Toluidin an Bleidioxydanoden entworfen werden könnte, so verzichten wir hier darauf und verweisen auf die vollinhaltliche Dissertation.

Elektrochemische Oxydation von Monomethyl-p-Toluidin.

Darstellung der Base.

Wie auf Seite 13 beschrieben ist, liefert unsere Darstellungsmethode für Dimethyl-p-Toluidin, Acetyl-Toluidin und Methyl-acetyl-toluidin als Nebenprodukte. Nach zwölfstündigem Kochen des getrockneten Acetylproduktes mit konz. Salzsäure, erhält man aus der alkalischen Lösung durch Destillation mit Wasserdampf ein gelbes Oel, das nach Seite 13 43 % p-Toluidin und 57 % Methyl-p-toluidin enthält Durch Behandeln dieses Basengemisches mit salpetriger Säure bei 0° wird Nitroso-methyl-

p-toluidin in fester Form abgeschieden, das durch Reduktion mit Zinkstaub reines Monomethyl-p-toluidin mit einer Ausbeute von 75 % liefert.

Oxydation an Platinanoden mit Diaphragma.

1/10 Mol (12,1 gr) Monomethyl-p-toluidin wurde in 2. n. Schwefelsäure gelöst und bei einer Stromstärke von 1 Amp. 2 Farad durch den Elektrolyten gesandt. Als Anode diente ein Platintiegel mit der wirksamen Oberfläche von 80 cm^2. Die Kathode bestand aus einem Bleistab, der mit einem Diaphragma versehen war, und diente zugleich als Rührer.

In den basischen Oxydationsprodukten konnte weder Formaldehyd noch Methylamino-p-benzaldehyd aufgefunden werden; hingegen gelang es uns, durch Destillation der hochsiedenden Anteile im Salpeterbad zwei Körper zu isolieren, wovon der eine sich als Base erwies und bei 129° schmolz, während der andere indifferenten Charakter besass und den Schmelzpunkt bei 122° zeigte. Da die Ausbeute des letzteren äusserst gering war, wurden die Versuchsbedingungen variiert und die entstehende Menge des indifferenten Körpers durch Filtration des Elektrolyten isoliert. Als günstigste Bedingungen haben sich die folgenden ergeben:

0,25 gr Monomethyl-p-toluidin werden in der minimalen Menge Schwefelsäure gelöst, auf 75 cm^3 verdünnt und in einem Platintiegel mit der wirksamen Oberfläche von 80 cm^2 elektrolysiert.

Während 90 Minuten wird ein Strom 0,1 Amp. durch den Elektrolyten gesandt, und zwar ohne zu rühren, da durch das Mischen der Lösung die Ausbeute verringert wird. Aus 48 solcher Elektrolysen wurde soviel von diesem indifferenten Körper erhalten, dass einige Mikroanalysen ausgeführt werden konnten.

Oxydation an Bleidioxydanoden mit Diaphragma.

Versuche die analog den vorausgegangenen, aber an Bleidioxydanoden ausgeführt wurden, ergaben schlechtere Resultate. Die Base Smp. 129° entstand in geringerer Ausbeute und die Bildung des indifferenten Körpers blieb überhaupt aus. Ferner konnte auch in diesem Falle der Aldehyd nicht nachgewiesen werden.

Zur Frage der Konstitution der erhaltenen Oxydationsprodukte.

Base Smp. 129.

5,650 mg Subst. gaben 16,614 mg CO_2 und 4,038 mg H_2O;
19,64 mg Subst. gaben 57,410 mg CO_2 und 14,975 mg H_2O;
6,324 mg Subst. gaben 0,625 cm^3 Stickstoff bei 19° und 735,5 mm;
5,560 mg Subst. gaben 0,574 cm^3 Stickstoff bei 17° und 737 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{20}N_2$:		Gefunden:		
C	79,95 %	C	80,22 %;	79,79 %
H	8,39 %	H	8,00 %;	8,53 %
N	11,66 %	N	11,46 %;	11,78 %

Eine Bestimmung nach *Rast*[1]) ergab ein Molekulargewicht von 232. Da die Base Smp. 129° beim Behandeln mit salpetriger Säure sofort eine

[1]) Ber. 55. 1051 (1922).

reichliche Menge eines festen Körpers ausscheidet, besitzt sie sekundären Charakter; ob sie nur eine oder zwei Methylaminogruppen enthält, ist aber damit noch nicht entschieden. Um diese Frage zu lösen, wurde die Base mit Methyljodid in das Jodmethylat der tertiären Base übergeführt, welches durch Destillation im Vakuum eine ditertiäre Base vom Smp. 70° lieferte. Da beim Ersatz eines Wasserstoffatoms durch eine Methylgruppe der prozentuale Stickstoffgehalt der Base vermindert wird, kann durch Analyse die Zahl der eingetretenen Methylgruppen ermittelt werden. Der zu erwartende Stickstoffgehalt der methylierten Base beträgt:

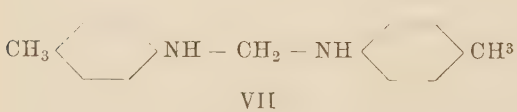
bei Eintritt einer Methylgruppe 11,05%,
bei Eintritt zweier Methylgruppen 10,44%.

Die Analyse der Base Smp. 70° ergab:

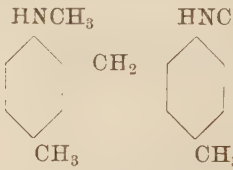
7,189 mg Subst. gaben 0,659 cm³ N_2 bei 20° und 735 mm;
4,691 mg Subst. gaben 0,433 cm³ N_2 bei 20,5° und 739 mm
Gef. N 10,33% bzw. 10,44%.

Die übereinstimmenden Resultate beweisen, dass *zwei* Methylgruppen eingeführt worden sind, d. h. die Base Smp. 129° ist eine *disekundäre*.

Disekundäre Basen sind nicht viele bekannt und wir haben in der Literatur nur zwei gefunden die zum Vergleich mit unserem Oxydationsprodukt in Frage kommen



VII

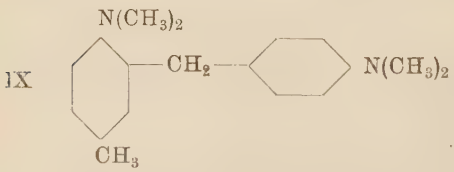


VIII

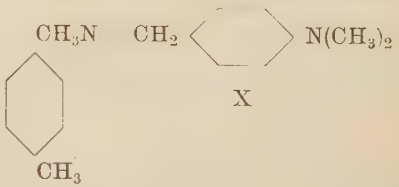
Base VII zeigt nach C. Eberhardt und Ad. Welter[1]) den Schmelzpunkt bei 86°; ein synthetisch dargestelltes Präparat bestätigte diese Angabe.

Base VIII stellt nach J. v. Braun[2]) eine gummiartige Masse vor. Die Körper VII und VIII können demnach mit Base Smp. 129° nicht identisch sein.

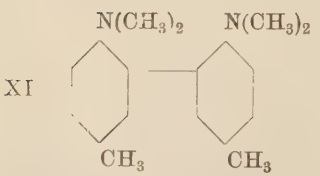
Um für unsere Beweisführung dem Mangel an bekannten disekundären Basen auszuweichen, wurde in der Folge die aus dem Oxydationsprodukt durch Methylieren erhaltene ditertiäre Base Smp. 70° mit bekannten Basen gleichen Charakters verglichen:



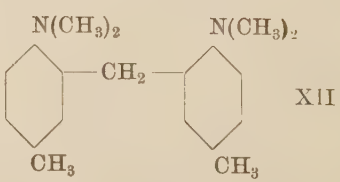
IX



X



XI

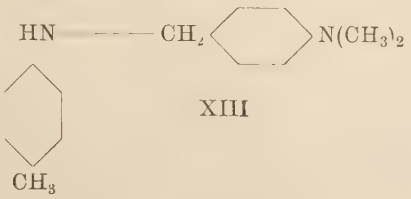


XII

[1]) Ber. **27**; 1808 (1894)
[2]) Ber. **41**; 2145 (1908)

Base IX schmilzt nach Seite 16 bei 88,5° und ist an ihrer charakteristischen Farbreaktion leicht zu erkennen; die tertiäre Base Smp. 70° gab jedoch mit Bleidioxyd in essigsaurer Lösung keine Blaufärbung.

Base X ist noch nicht bekannt, hingegen der ihr nah verwandte Körper Formel XIII:



XIII

Wir haben versucht aus p-Dimethylamino-benzyl-p-toluidin (Formel XIII) durch Methylieren Base X zu erhalten. Beim Behandeln der Base XIII mit Methyljodid in alkalischer Lösung wurde jedoch kein Jodmethylat gebildet.

Base XI schmilzt nach W. Michler und S. Pattinson[1]) bei 57°. Ein Mischschmelzpunkt des synthetisch gewonnenen Produktes mit der Base Smp. 70° lag bei 45°.

Base XII ist von J. v. Braun[2]) als gummiartige Masse beschrieben.

Da die gezeichneten Körper IX-XII in ihren Eigenschaften mit der Base Smp. 70° nicht übereinstimmen, können die aus den Formeln IX-XII abgeleiteten disekundären Basen mit dem Oxydationsprodukt Smp. 129° auch nicht identisch sein.

Der indifferente Körper Smp. 122.

18,58 mg Subst. gaben 58,075 mg CO_2 und 11,925 mg H_2O;
3,492 mg Subst. gaben 11,258 mg CO_2 und 2,147 mg H_2O;
7,471 mg Subst. gaben 0,445 cm³ N_2 bei 18° und 732 mm;
8,353 mg Subst. gaben 0,497 cm³ N_2 bei 20° und 739 mm;

Ber. $C_{15}H_{17}N$	C 85,26%;	H 8,11%;	N 6,63%.
Ber. $C_{15}H_{15}N$	C 86,08%;	H 7,23%;	N 6,70%.
Gefunden:	C 85,27%;	H 7,18%;	N 6,73%.
	C 87,95%;	H 6,88%;	N 6,74%.

Eine Bestimmung nach Rast ergab ein Molekulargewicht von 181.

Bei der Oxydation von p-Toluidin wurde ebenfalls ein indifferenter Körper erhalten: Ditolylamin. Als Analogon dazu sollten wir Methyl-di-p-tolylamin erwarten (Formel XIV):

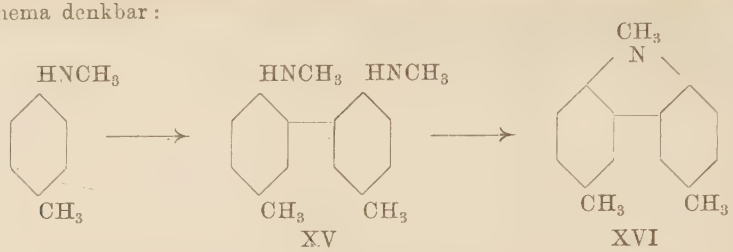
XIV

Nach Girard[3]) besitzt dieser Körper auch indifferenten Charakter, ist aber bei Zimmertemperatur flüssig.

---

[1]) Ber. **14**; 2167 (1881)
[2]) Ber. **41**; 2145 (1908)
[3]) Bl. (2) **24**; 120;

Eine andere Möglichkeit zur Bildung eines indifferenten Körpers ist nach folgendem Schema denkbar:



XV XVI

Carbazole sowie auch Methylcarbazole (Formel XVI) verhalten sich indifferent gegen Säuren und Basen und geben nach S. C. Hooker[1]) mit Isatin und konz. Schwefelsäure eine intensive Blaufärbung Diese Reaktion fiel aber negativ aus. Der Schmelzpunkt konnte zum Vergleich nicht herangezogen werden, da der Körper mit der Formel XVI noch nicht bekannt ist.

Wir haben somit alle bekannten Körper, die als Oxydationsprodukt von Monomethyl-p-toluidin in Frage kommen, mit den erhaltenen Produkten verglichen und keine Uebereinstimmung gefunden. Da, wie schon erwähnt, die Ausbeute an beiden Produkten der elektrochemischen Oxydation äusserst gering ist, war es nicht möglich, durch gründliche Untersuchung der beiden Körper ihre Konstitution zu ermitteln, sodass es uns versagt blieb, dieses Kapitel zu einem befriedigendem Abschluss zu bringen

Immerhin kann mit Bestimmtheit ausgesagt werden, dass der Oxydationsverlauf beim Monomethyl-p-toluidin von dem am Dimethyl-p-toluidin (s. u.) beobachteten abweicht und auch nicht mit dem des p-Kresoläthers[2]) übereinstimmt, sondern eine bisher unbekannte Reaktion vorstellt.

Elektrochemische Oxydation von Dimethyl-p-toluidin.

Darstellung von Dimethyl-p-toluidin.

Dumas und Péligot[3]) haben als erste die methylierenden Eigenschaften des Dimethylsulfats erkannt, und Claessen und Sundwall[4]) haben es zuerst zur Methylierung von Basen verwendet. Sie arbeiteten in Benzollösung und erhielten nur sekundäre Basen. Paul Wenner[5]) methylierte ebenfalls in Benzol- oder ätherischer Lösung und erhielt ausgehend von sekundären Basen auch tertiäre Produkte. Erst Hugo Keller[6]) ist es gelungen aus primären Basen direkt zu tertiären und quaternären Basen zu gelangen, indem er in alkalischer Suspension arbeitete. Hugo Keller hat den Vorteil der Claessen'schen Methode aufgegeben, in einer Lösung zu arbeiten, dafür kann er aber, durch Zugabe von Pottaschelösung die Methylierung beliebig weit führen. Die Vorteile der beiden Methoden lassen sich aber vereinigen, wenn man die zu methylierende Base in Lösung, bei Gegenwart von trockener Pottasche, mit Dimethylsulfat behandelt. Bei den folgenden Versuchen wurde deshalb 27 gr p-Toluidin

[1]) Ber. 21; 3300 (1888)
[2]) Helv. **7**; 803 (1924)
[3]) C. **1835**; 279
[4]) Ber. **13**; 1699 (1880)
[5]) Diss. Basel 1902
[6]) Diss. München 1911.

(1/4 Mol) in 150 cm³ Aether gelöst, 40 gr wasserfreie Pottasche zugegeben und bei Siedetemperatur unter gutem Rühren methyliert:

Angewandtes Dimethylsulfat.	Unveränderte Base	Monomethyl-Toluidin	Dimethyl-Toluidin	Verlust durch Bildung der quaternären Base.
1/2 Mol 15,7 gr	16,6 gr	7,2 gr	——	——
3/4 Mol 23,6 gr	12,8 gr	9,3 gr	——	——
1 Mol 31,5 gr	8,5 gr	11,3 gr	8 gr	2,1 gr Toluidin
2 Mol 63 gr	8 gr		15 gr	7 gr Toluidin

Methode Hugo Keller in alkalischer Suspension:

2 Mol 63 gr	10 gr	9 gr	10 gr Toluidin.

Diese Versuche beweisen, dass durch das Arbeiten in ätherischer Lösung die unangenehme Bildung des quaternären Salzes stark zurückgedrängt, und die Ausbeute an Dimethyl-p-toluidin bedeutend verbessert wird.

Um das Dimethyl-p-toluidin aus dem Basengemisch zu isolieren, wurde solange Essigsäureanhydrid zugegeben, bis bei erneutem Zusatz keine Erwärmung mehr eintrat; das Dimethyl-p-toluidin kann dann durch Destillation bei 210° als gelbliches Oel aufgefangen werden, während das Acetylprodukt der primären und sekundären Base im Kolben zurückbleibt.

Elekrochemische Oxydation an Platinanoden.

Vor etwa 20 Jahren haben H. D. Law und F. M. Perkin[1]) die Einwirkung des elektrolytischen Sauerstoffs auf Toluol untersucht; dabei hat sich gezeigt, dass Benzaldehyd entsteht und dass die Ausbeute an Aldehyd umso grösser wird, je konzentrierter die Lösung an Toluol ist, die zur Anwendung gelangt. Da die Löslichkeit von Toluol in Schwefelsäure sehr gering ist, konnte, trotz Anwendung von Aceton als Lösungsmittel, nur eine Stoffausbeute von 15% Aldehyd erreicht werden. Es ist deshalb anzunehmen, dass Dimethyl-p-toluidin, das in verdünnten Säuren löslich ist und die Methylgruppe des Toluols besitzt, bei der anodischen Oxydation eine reichliche Ausbeute an Dimethylamino-p-benzaldehyd liefert.

Ueber die elektrochemische Oxydation von Dimethyl-p-toluidin ist noch nicht gearbeitet worden, ebensowenig lassen sich in der Literatur Anhaltspunkte über die rein chemische Oxydation dieser Base finden. Dagegen ist von F. Fichter und E. Rothenberger[2]) der Einfluss des anodischen Sauerstoffs auf Dimethylanilin eingehend studiert worden. Sie haben die Bildung von Tetramethyl-benzidin, Tetramethyl-diamino-diphenylmethan und eines eigentümlichen Aminoxydes beobachtet. Das Aminoxyd selbst konnte nicht gefasst werden; hingegen ist sein Zersetzungsprodukt, das Trimethylphenyl-phenylendiamin, von den genannten Autoren gründlich untersucht worden.

[1]) Trans. Faraday Soc. **1**, 31; (1904)
[2]) Helv. **5**; 166 (1922).

Bei der anodischen Oxydation von Dimethyl-p-toluidin war es von Interesse festzustellen, ob infolge der Besetzung der Parastelle, die, den aus Dimethylanilin erhaltenen, analogen Oxydationsprodukte an der Orthostelle gebildet werden.

Die folgenden Versuche der elektrochemischen Oxydation von Dimethyl-p-Toluidin wurden an einer Platinanode ausgeführt, die die Form eines Tiegels besass. Zur Elektrolyse wurde eine Lösung von 10,8 gr Base in 70 cm^3 2. n. Schwefelsäure verwendet. Als Kathode diente ein Bleirührer, der so rasch rotierte, dass die Lösung eine Oberfläche von 80 cm^2 benetzte. Bei einer Stromstärke von 1 Amp. ergab sich somit eine Stromdicht von 0,0125 Amp./cm^2. Die Temperatur wurde durch Wasserkühlung auf 15-20° erhalten.

Wenn wir von der Annahme ausgehen, dass der Dimethylamino-p-benzaldehyd entstehe, so müssen wir eine Strommenge von 4 Farad/Mol durch den Elektrolyt senden. Die Versuche haben jedoch gelehrt, dass die Aufarbeitung des Elektrolysenmateriales viel günstiger verläuft, wenn nur 1 Farad/Mol angewandt wird.

Beim Behandeln von 4 solcher Elektrolysen mit Wasserdampf in alkalischer Lösung, wurde 23 gr unverändertes Ausgangsmaterial in der Vorlage aufgefangen, während 23 gr basisches Oxydationsprodukt im Kolben zurückblieb. Bei der Destillation gingen anfänglich einige trübe Tropfen über, die einen stechenden Geruch aufwiesen und mit fuchsinschwefliger Säure als Formaldehyd erkannt wurden. Durch Destillation des Oxydationsproduktes konnte bei 160° und 15 mm ein fester Körper vom Smp. 74° isoliert werden. Er erwies sich als eine Base und gab mit Benzidin in salzsaurer Lösung eine rote Fällung[1]). Dies liess den Dimethylamino-p-benzaldehyd vermuten, der nach *P. Boessneck*[2]) die genannten Eigenschaften besitzt. Ein weiterer Beweis dafür, dass dieser Aldehyd vorlag, wurde durch den Mischschmelzpunkt mit einem käuflich erworbenen Präparat erbracht.

0,2279 gr Subst. gaben 0,6065 gr CO_2 und 0,1534 gr H_2O.

Für $C_9H_{11}NO$ ber. C 72,44%; H 7,44%;
gef. C 72,60%; H 7,53%.

Der Dimethylamino-p-benzaldehyd ist aber nicht das einzige Produkt der elektrochemischen Oxydation.

Bei fortgesetzter Destillation der basischen Oxydationsprodukt über 250° gelang es, noch einen zweiten basischen Körper zu isolieren. Unter einem Druck von 14 mm siedete er bei 247-251°, und nach siebenmaligem Umkristallisieren zeigte er einen konstanten Schmelzpunkt von 88,5°.

---

[1]) H. Weil, Ber. **27**; 3317 (1894).
[2]) Ber. **18**; 1520 (1885).

0,2172 gr Subst. gaben 0,6395 gr CO_2 und 0,1698 gr H_2O;
3,792 mg Subst. gaben 11,169 mg CO_2 und 2,975 mg H_2O;
6,453 mg Subst. gaben 0,624 cm^3 N_2 bei 20° und 738 mm;

$C_{17}H_{22}N_2$	ber.	C 80,26%	H 8,72%	N 11,02%;
	gef.	C 80,32%	H 8,75%	—
		C 80,35%	H 8,78%	N 10,94%.

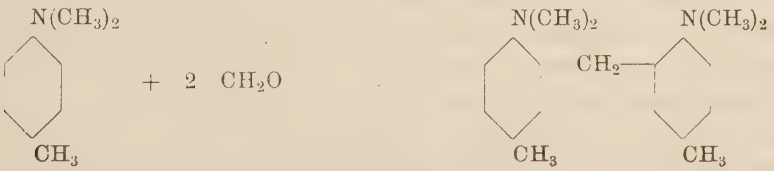
Eine Bestimmung nach *Rast* liess ein Molekulargewicht von 250 errechnen.

Konstitutionsbeweis der elekrochemisch gewonnenen Base Smp. 88,5°.

Wie eingangs erwähnt, haben F. Fichter und E. Rothenberger bei der elektrochemischen Oxydation von Dimethylanilin unter anderm die Bildung von Tetramethyl-diamino-diphenylmethan $C_{17}H_{22}N_2$ beobachtet (Formel XVII):

XVII

Diese Base entsteht durch Kondensation von Formaldehyd mit Dimethylanilin. Da wir nun auch in unserem Falle Formaldehyd als Produkt der anodischen Oxydation aufgefunden haben, so lag die Vermutung nahe, dass eine ähnliche Kondensation in der Orthostelle eingetreten sei, zu einer Base der Formel XVIII nach der Gleichung:



J. v. Braun und O. Kruber[1]) haben diesen Körper dargestellt und ihn als zähflüssiges gelbes Oel vom Sdp 212-214° unter 16 mm beschrieben; er kann demnach, ganz abgesehen von der Zusammensetzung, mit der Base Smp. 88,5° nicht identisch sein.

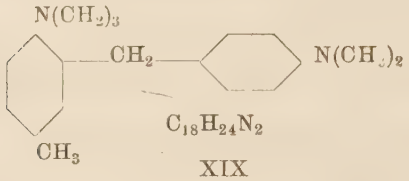
Da die elektrochemisch gewonnene Base beim Behandeln mit Oxydationsmitteln charakteristische Färbungen zeigt, die nach Biehringer[2]) auch dem Tetramethyl-diamino-diphenylmethan eigen sind, wurden die beiden Körper auf eine eventuelle Identität geprüft. In der Tat stimmten die beiden Körper in ihrem Verhalten gegenüber Oxydationsmitteln genau überein, auch ein Mischschmelzpunkt erlitt nicht die geringste Depression und das Pikrat und Dicyanderivat[3]) schmolzen gleichzeitig.

Der Beweis der Identität der elektrochemisch gewonnenen Base Smp. 88,5° mit Tetramethyl-diamino-diphenylmethan schien damit erbracht zu sein; der einzige stichhaltige Grund, der gegen diese Annahme ins Feld geführt werden konnte, war die Schwierigkeit, die Bildung von Tetramethyl-diamino-diphenylmethan durch elektrochemische Oxydation von Dimethyl-p-toluidin zu erklären. Deshalb wurden noch andere verwandte Basen zum Vergleich herangezogen.

J. v. Braun und *O. Kruber*[4]) haben eine Reihe von Diphenylmethanbasen dargestellt, wovon die Mehrzahl mit Oxydationsmitteln eine intensive Blau-

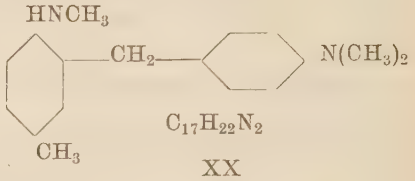
[1]) Ber. **45**; 2988 (1912)
[2]) J. pr. (2) **54**; 240 (1896)
[3]) J. v. Braun, Ber. **37**; 2672 (1904).
[4]) Ber. **45**; 2977 (1912); Ber. **49**; 698 (1916).

färbung zeigen. Davon kommen für uns in Betracht das 4-Dimethylamino-2'-dimethylamino- 5-methyl-diphenylmethan (Formel XIX) und das 4-Dimethylamino- 2'-methylamino- 5'-methyl-diphenylmethan (Formel XX).



$C_{18}H_{24}N_2$

XIX



$C_{17}H_{22}N_2$

XX

Sie unterscheiden sich, ausser durch die Bruttoformel, durch ihre Schmelzpunkte, die *J. v. Braun* für XIX zu 83-84° und für XX zu 89° angibt. Da die Base XX sowohl in der Zusammensetzung als im Schmelzpunkt fast genau mit unserer elektrochemisch gewonnenen Base übereinstimmt, habe ich versucht, sie synthetisch darzustellen.

J. v. Braun hat Base XX durch Oxydation der Base XIX erhalten, welche er durch Kondensation von 2-Dimethylamino- 5-methylbenzylalkohol mit Dimethylanilin gewann.

Die synthetisch erhaltene Base XIX schmolz anfänglich bei 85° und konnte nach sechsmaligem Umkristallisieren aus Alkohol in weissen Blättchen von Smp. 88,5° gewonnen werden. Die ersten Darsteller besassen demnach den Körper noch nicht in reinem Zustande, und auf Grund des höher gefundenen Schmelzpunkts, musste nun auch die Base XIX einem Vergleich mit der elektrochemisch gewonnenen unterzogen werden. Um eine bessere Uebersicht über unsere Beweisführung zu geben, sind die verschiedenen Beobachtungen in der folgenden Tabelle vereinigt:

	Tetramethyl-diamino-diphenylmethan. (Formel XVII)	Elektrochem. gewonnene Base.	Braun'sche Base (Formel XIX)
Bleidioxyd:	blau, viol. rot, gr. gelb.	dito	dito
Braunstein:	blau, grün, gelb.	dito	dito
Permanganat:	blau, farblos.	dito	dito
Schmelzpunkt:	88,5°	88,5°	88,5°
Mischschmelzpunkt mit der elektrochemisch gewonnenen Base	88,5°	—	88,5°
Mischschmelzpunkt mit der Braun'schen Base	88,5°	—	—
Pikrat:	184,5°	184,0°	181,5°
Dicyanderivat[1]):	155,2°	154,7°	155,0°
C	ber. 80,26%	gef. 80,35% gef. 80,26%	ber. 80,59%
H	ber. 8,72%	gef. 8,78% gef. 8,72%	ber. 8,95%
N	ber. 11,02%	gef. 10,94%	ber. 10,46%

[1]) J. v. Braun, Ber. **37**; 2672 (1904)

Die Unterschiede der erhaltenen Resultate sind zu gering um eine Entscheidung zu ermöglichen, und es ist ersichtlich, dass nur die Bestimmung des Stickstoffs dazu geeignet sein kann, die Frage der Formel eindeutig zu lösen. Nach der obigen Analyse würde man eher auf Tetramethyl-diamino-diphenylmethan schliessen; doch muss man bedenken, dass die Bestimmung des Stickstoffs nach *Dumas* in der Regel zu hohe Werte liefert. Von den Fehlern der *Dumas'schen* Methode frei ist die quantitative Bestimmung des Stickstoffs nach *Kjeldahl;* diese benötigt aber eine Substanzmenge von 1-2 gr, sodass unser Vorrat von ca. 0,5 gr für eine Bestimmung nicht ausgereicht hätte. Mit Hilfe eines von *Fittig* und *Siepermann* entdeckten Indikators, des Oxyxylochinons, dessen Darstellung gleichzeitig mit unseren Untersuchungen von *Dr. Paul Müller* wesentlich verbessert wurde, ist es uns möglich geworden, schon mit 0,3 gr Substanz genaue Resultate zu erhalten, da der Umschlag der Farbe innert der Zugabe eines halben Tropfens 0,2 n. Säure erfolgt.

Die Analysen nach *Kjeldahl* ergaben:

	Tetramethyl-diamino-di phenylmethan.	Braun'sche Base Formel XIX.	Braun'sche Base Formel XX.	Elektrochemische gewonnene Base Smp. 88,5.
Ber. N	11,02%	10,45%	11,02%	——
Gef. N	11,05%	10,51%	——	10,43%

Die Identität der elektrochemisch gewonnenen Base Smp. 88,5° mit der Braunschen Base XIX ist demnach bewiesen.

Wie schon erwähnt, gibt J. v. Braun für Base XX den Schmelzpunkt bei 89° an. Durch unsere Reinigung der Base XIX, deren Schmelzpunkt nur wenig niedriger bei 88,5° gefunden wurde, drängte sich uns die Frage auf, ob nicht beide v. Braun'schen Körper identisch seien. Dieser Verdacht wurde verstärkt durch die Stickstoffbestimmung, die J. v. Braun selbst ausführte. Er gibt für Base XX einen Gehalt von 10,7% an, der eher auf Base XIX stimmt. Ausserdem war J. v. Braun weder die Darstellung eines kristallinen Nitroso- noch die eines Acetylproduktes gelungen. Sein einziger Beweis für das Vorliegen einer neuen Base war der höhere Schmelzpunkt, der aber durch unsere Beobachtungen widerlegt ist.

Wir versuchten auch die Base XX nach J. v. Braun darzustellen, indem Base XIX während drei Stunden mit der berechneten Menge Bleidioxyd in essigsaurer Lösung behandelt wurde; dabei erhielten wir einen Körper, der von der Ausgangsbase nicht zu unterscheiden war. Erst als ein kleiner Ueberschuss von Bleidioxyd (10%) angewandt wurde, resultierte ein neuer Körper, der nun bei 102° schmolz und der mit Base XIX eine starke Schmelzpunktsdepression zeigte. Leider besassen wir zu wenig Material, um die Konstitution des erhaltenen Körpers aufklären zu können

Base XX von J. v. Braun ist demnach ein reineres, richtig schmelzendes Präparat von Base XIX, oder ein Gemisch derselben mit dem noch unbekannten Oxydationsprodukt.

Elektrochemische Oxydation von Dimethyl-p-toluidin an Bleidioxydanoden.

Ohne Diaphragma.

Bei denselben Versuchsbedingungen, wie auf Seite 13, wurde in einem Bleitopf, der mit Hilfe des elektrischen Stromes oberflächlich zu Bleidioxyd oxydiert war, 27 gr Dimethyl-p-toluidin dem anodischen Sauerstoff ausgesetzt. Die Aufarbeitung mit Wasserdampf ergab:

16,7 gr	unverändertes Dimethyl-p-toluidin
9,5 gr	basische Oxydationsprodukte
26,2 gr	

Der Ausfall von 0,8 gr muss der Bildung von Phenolen zugeschrieben werden, die in der braunen, alkalischen Lösung steckten; die Oxydation an Bleidioxydanoden greift demnach tiefer als die an Platinanoden (vergl. S. 14).

Aus den basischen Oxydationsprodukten konnte wiederum der Dimethylamino-p-benzaldehyd und das 4,2-Di (dimethylamino)-5 -methyl-diphenylmethan isoliert werden.

Mit Diaphragma.

Eine Elektrolyse die analog der obigen, aber mit Diaphragma ausgeführt wurde ergab:

12,1 gr	unverändertes Dimethyl-p-toluidin
8,7 gr	basische Oxydationsprodukte
20,8 gr	

Der Verlust von 6,2 gr durch Phenolbildung tritt hier noch deutlicher hervor; dennoch hat die Destillation der basischen Oxydationsprodukte eine grössere Ausbeute an Aldehyd als zuvor ergeben.

Quantitative Bestimmung des Dimethylamino-p-benzaldehyds.

Da durch die basischen Eigenschaften des Dimethylamino-p-benzaldehyds, die sonst so bequeme Isolierung mit Bisulfit nicht brauchbar ist, musste eine andere Methode gesucht werden, die eine rasche quantitative Bestimmung desselben erlaubt.

Von der Beobachtung ausgehend, dass *in äusserst schwach saurer Lösung* selbst Spuren von Dimethylamino-p-benzaldehyd mit Benzidin noch eine Fällung erzeugen, wurde eine zuverlässige Methode ausgearbeitet:

ca 0,2 gr Dimethylamino-p-benzaldehyd werden in 100 cm^3 2. n. Salzsäure gelöst und mit einer Lösung von ca. 1 gr Benzidin in 100 cm^3 2. n. Salzsäure versetzt. Dabei entsteht eine rote Fällung, die aber erst vollständig erfolgt, wenn die Säure soweit abgestumpft ist, dass sie mit Lakmus gerade noch nachgewiesen werden kann. Der Niederschlag wird im Alundumtiegel

abfiltriert und über Nacht bei 110° getrocknet. Das Gewicht des Niederschlags fällt gewöhnlich etwas zu hoch aus; der Fehler beträgt aber nur ca. 0,7%.

Die nach dieser Methode erhaltene rote Fällung ist das Chlorhydrat eines Kondensationsproduktes von 2 Mol Dimethylamino-p-benzaldehyd mit 1 Mol Benzidin:

XXI [1]) $HCl(CH_3)N_2$ $N(CH_3)_2HCl$

0,3171 gr Subst. ergaben 0,1771 gr Silberchlorid,
$C_{30}H_{32}N_4Cl_2$ ber. 13,66% Cl; gef. 13.82% Cl.

Ausbeutebestimmungen des Dimethylamino-p-benzaldehyds.

Oxydation an Bleidioxydanoden.

Einfluss der Säurekonzentration.

Als Stromintensität wurde 1 Amp. und als Strommenge 1 Farad/Mol gewählt; die Anodenfläche betrug 120 cm².

Dimethyl-p-Toluidin.	2. n. Schwefelsäure.	Benzidinkondensationsprodukt.	Entsprechende Menge Dimethylaminobenzaldehyd.
13,5 gr	100 cm³	0,1243 gr	0,071 gr
13,5 gr	50 cm³	0,143 gr	0,082 gr
13,5 gr	25 cm³	0,131 gr	0,076 gr

Elektrolyse mit Diaphragma.

Bei Anwendung eines Diaphragmas, aber sonst gleichen Versuchsbedingungen, stieg die Ausbeute an Aldehyd auf 0,373 gr.

Einfluss der Stromintensität. (mit Diaphragma)

Dimethyl-p-toluidin.	Ampère	Farad/Mol.	Benzidinkondensationsprod.	Aldehyd	Oxyd. Base	Ausbeute
6,75 gr	0,1	0,866	0,732 gr	0,420	4,20	9,0%
6,75 gr	1,0	0,90	0,137 gr	0,079	3,55	2,0%
6,75 gr	2,0	0,98	0,378 gr	0,210	3,85	4.9%

Oxydation an Platinanoden mit Diaphragma.

Einfluss der Stromintensität bei ca. 0,5 Farad/Mol.

Dimethyl-p-toluidin.	Ampère	Farad/Mol.	Benzidinkondensationsprod.	Aldehyd	Oxyd. Base	Ausbeute
6,75 gr	0,01	0,442	0,247	0,141	1,65	7,7%
6,75 gr	0,6	0,47	0,290	0,167	1,90	7,9%

[1]) Ber. **35**; 1435 (1902)

Einfluss der Stromintensität bei ca. 1 Farad/Mol.

Dimethyl-p-toluidin.	Ampère	Farad/Mol.	Benzidin-kondensa-tionsprod.	Aldehyd	Oxyd. Base	Ausbeute
6,75 gr	0,06	1,06	1,209	0,694	4,25	14,7%
6,75 gr	1,0	1,04	1,272	0,731	4,15	15,9%
6,75 gr	2,0	0,99	0,562	0,323	3,95	7,3%

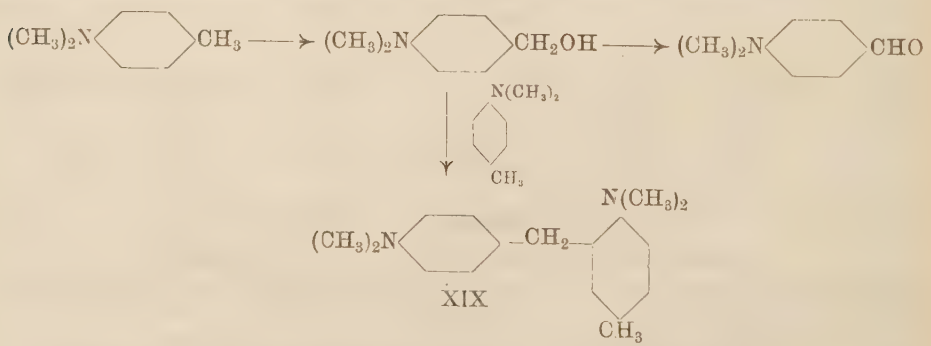
Einfluss der Strommenge.

Dimethyl-p-toluidin.	Ampère	Farad/Mol.	Benzidin-kondensa-tionsprod.	Aldehyd	Oxyd. Base	Ausbeute
6,75 gr	1,0	1,78	1,796	1,03	5,25	17,7%
1,35 gr	1,0	3,12	0,459	0,263	1,35	17,6%
1,55 gr	1,0	4,00	0,443	0,252	1,35	17,0%

Die maximale Ausbeute an Dimethylamino-p-benzaldehyd beträgt somit 17,7% der Theorie und ist in der Tat höher als die Ausbeute, die *H. D. Law* und *F. M. Perkin* aus Toluol erhielten.

Ueber die Bildungsweise der Oxydationsprodukte.

Das Dimethyl-p-toluidin wird vom anodischen Sauerstoff hauptsächlich an der Methylgruppe angegriffen; dabei bildet sich zuerst der Dimethylamino-p-benzylalkohol, der einerseits zum Dimethylamino-p-benzaldehyd weiter oxydiert wird, anderseits sich mit der Ausgangsbase kondensiert:



XIX

Gegenüber den Oxydationsprodukten des Dimethylanilins ist hervorzuheben, dass, wie wir erwartet haben, bei Besetzung der Parastelle der in der Orthostelle befindliche Wasserstoff mobilisiert wird. Doch bildet sich nicht das analoge Kondensationsprodukt mit Formaldehyd, sondern der primär entstehende Dimethylamino p-benzylalkohol kondensiert sich mit Hilfe seiner Hydroxylgruppe.

Elektrochemische Oxydation von Trimethyl-p-tolyl-ammoniumhydroxyd.

Da anzunehmen ist, dass der Angriff des Sauerstoffs auch an der Dimethylaminogruppe unter primärer Bildung eines Aminoxyds stattfindet, wodurch die Ausbeute an Aldehyd benachteiligt wird, wurde ein Salz der quaternären Base, Trimethyl-p-tolyl-ammoniumhydroxyd, Formel XXII zur Oxydation herangezogen:

XXII

Zur Darstellung derselben wird an Dimethyl-p-toluidin Jodmethyl angelagert, und mit Silberoxyd das Jod durch die Oxygruppe ersetzt. *L. Thomsen*[1]) erwähnt das Trimethyl-p-tolyl-ammoniumhydroxyd als Zwischenprodukt bei der Darstellung von reinem Dimethyl-p-toluidin. Der Autor hat das Hydroxyd aber nicht beschrieben und auch nicht analysiert. Auch wir mussten infolge der stark hygroskopischen Eigenschaften dieser Base, die einen festen amorphen Körper vorstellt, auf eine Analyse verzichten. Deshalb wurde versucht ein Salz des Trimethyl-p-tolyl-ammoniumhydroxyds in kristalliner Form zu erhalten. Dazu eignet sich am besten das Pikrat, da es durch seine Schwerlöslichkeit in Wasser leicht rein erhalten werden kann. Es kristallisiert aus Alkohol in gelben Nadeln von Smp. 196°.

5,096 mg Subst. gaben 9,504 mg CO_2 und 2,204 mg H_2O.
6,606 mg Subst. gaben 0,822 cm³ N_2 bei 19° und 748,4 mm.
Für $C_{16}H_{18}O_7N_4$ ber. C 50,78%; H 4,80%; N 14,82%;
gef. C 50,88%; H 4,84%; N 14,69%.

Nach erfolgter Oxydation im Platintiegel in schwefelsaurer Lösung wurde der Elektrolyt mit konz. Ammoniak versetzt und in einer Stahlbombe auf 150° erwärmt, wodurch die quaternäre Base in die tertiäre übergeführt wird.

Der Nachweis des Dimethylamino-p-benzaldehyds fiel negativ aus, indem mit salzsaurem Benzidin keine Rotfärbung erhalten wurde. Dagegen gelang es, eine kleine Menge Dimethylamino-p-benzoesäure nachzuweisen, durch Fällen der schwach ammoniakalischen Lösung mit Essigsäure. Ihr Schmelzpunkt lag bei 235° und stimmt mit dem von *W. Michler*[2]) gefundenen überein.

Da die dunkelbraune, ammoniakalische Lösung einen starken Abbau vermuten liess, wurde eine Kohlendioxydbestimmung vorgenommen.

5 gr (1/50 Mol) des quaternären Sulfates wurden einer Strommenge von 2,8 Amp. Stunden (5,2 Farad/Mol) ausgesetzt, wobei sich 0,363 gr Kohlendioxyd bildeten. Nach der Gleichung:

[1]) Ber. **10**; 1586 (1877)
[2]) Ber. **9**; 400 (1876)

$HO(CH_3)_3NC_6H_4CH_3 + 26\ 0 + 52\ F = NH_3 + 10\ CO_2 + 7\ H_2O$
ist die maximale Ausbeute an Kohlendioxyd =

$$= \frac{10\ .\ 44{,}005\ .\ 5{,}2}{50\ 52} = 0{,}885 \text{ gr.}$$

Der Stromanteil, der zum Abbau bis zu Kohlendioxyd verbraucht wird, erreicht demnach die beträchtliche Höhe von

$$\frac{100\ .\ 0{,}363}{0{,}885} = 41\,\%.$$

Aus diesen Tatsachen ist ersichtlich, dass es durch die Absättigung der freien Valenzen am Stickstoff gelingt, den anodischen Sauerstoff auf die CH_3-Gruppe zu konzentrieren, sodass die Dimethylamino-p-benzoesäure entstehen kann; die Oxydation greift aber tiefer als erwünscht und führt zu einem starken Abbau.

Zusammenfassung aller Resultate.

a) Paratoluidin.

1) 50-60% der angegriffenen Base werden des Stickstoffs beraubt durch Abspaltung von Ammoniak.

2) Die entstehenden Oxydationsprodukte werden grösstenteils wieder zerstört und zu Kohlendioxyd abgebaut.

3) Als Nebenreaktion wurde die Bildung von Di-p-tolylamin und der *Barsilowsky'schen* Base festgestellt.

b) Monomethyl-p-toluidin.

1) Als Produkt der elektrochemischen Oxydation konnte eine disekundäre Base $C_{16}H_{20}N_2$ und ein indifferenter Körper $C_{15}H_{17}N$ gefasst werden.

2) Der Oxydationsverlauf entbehrt jeder Analogie zu demjenigen, der am p-Toluidin, Dimethyl-p-toluidin, Kresoläther und am as. m-Xylidin beobachtet wurde.

c) Dimethyl-p-toluidin.

1) Darstellung des Dimethyl-p-toluidin mittels Dimethylsulfat in ätherischer Lösung.

2) Der primär gebidete Dimethylamino-p-benzylalkohol kondensiert sich, mit einer Molekel des Ausgangsmateriales zu 4,2-Di(dimethylamino)-5-methyl-diphenylmethan.

3) Der primär gebildete Dimethylamino-p-benzylalkohol wird zu Dimethylamino-p-benzaldehyd oxydiert.

4) Ausarbeitung einer Methode zur quantitativen Bestimmung des Dimethylamino-p-benzaldehyds mittels Benzidin.

5) Die Ausbeute an Dimethylamino-p-benzaldehyd erreicht ein Maximum bei der Oxydation an Platinanoden mit Diaphragma, einer Stromdichte von 0,018 Amp./cm² und einer Strommenge von 1,78 Farad/Mol.

d) Trimethyl-p-tolyl-ammoniumhydroxyd.

1) Darstellung des Trimethyl-p-tolyl-ammoniumhydroxyd und Identifizierung dieser Base durch die Analyse ihres Pikrates.

2) Als Produkt der Oxydation wurde die Dimethylamino-p-benzoesäure aufgefunden.

3) Der Abbau zu Kohlendioxyd ist sehr gross, da 41% des Stromes dazu verwendet werden.

CURRICULUM VITAE.

Am 14. Februar 1900 wurde ich, Hans Buser, in Basel geboren, als Sohn des Benjamin Buser, Postbureauchef, und seiner Gattin Frida, geborene Martin.

Nach Absolvierung der Primar- und Realschule in Basel, erhielt ich im Herbst 1918 das Reifezeugnis.

Seit dem Wintersemester 1918/19 bin ich an der Universität Basel immatrikuliert, um mich dem Studium der Chemie zu widmen. Im Februar 1921 bestand ich das anorganische und im Sommer 1922 das organische Vorexamen.

Mit der Ausführung dieser Arbeit, die auf Veranlassung und unter Leitung von Herrn Prof. Dr. F. Fichter entstand, war ich vom Wintersemester 1922/23 bis Wintersemester 1924/25 beschäftigt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herr Prof. Dr. F. Fichter, möchte ich an dieser Stelle für das mir stets erwiesene Wohlwollen und die vielen Ratschläge die er mir erteilt hat, meinen besten Dank aussprechen.

Ich besuchte die Vorlesungen und Praktika der Herrn Professoren und Dozenten:

A. L. Bernoulli, F. Fichter, A. Hagenbach, H. Preiswerk, M. Reinhard, P. Ruggli, H. Rupe, C. Schmid, S. Senn, H. Veillon, H. Zickendraht.

Allen diesen Herren möchte ich für ihre Bemühungen bestens danken.